

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-027667

(43)Date of publication of application : 04.02.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/038

G03F 7/027

H05K 3/28

(21)Application number : 04-206102

(71)Applicant : TOSHIBA CHEM CORP

(22)Date of filing : 09.07.1992

(72)Inventor : OKUNOYAMA TERU

## (54) PRODUCTION OF PRINTED CIRCUIT BOARD

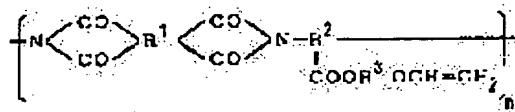
### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve electric insulation property, soldering heat resistance, film forming property, flexibility and chemicals resistance by using a specific photosetting resin composition having vinyl ether group as a solder resist.

CONSTITUTION: The photosetting resin composition is a polyimide polymer containing at least one of a component unit expressed by a formula. In the formula, R1 is 4-valent organic group, R2 is 3-valent aromatic group and R3 is 2-valent organic group. Furthermore, the photosetting resin composition contains essentially a diluent and a sensitizer or

photopolymerization initiator and is applied to a circuit board, is hardened by exposure to form a protective film and a solder is deposited on a part where the protective film is not formed.

The diluent is dimethyl sulfoxide, N,N-dimethyl formamide, N,N-diethyl formamide, N,N-dimethyl acetoamide or the like and the sensitizer or the photopolymerization initiator is various kinds of onium salt. These can be used individually or by mixing above two kinds.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3193468

[Date of registration] 25.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-27667

(43) 公開日 平成6年(1994)2月4日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 1		
		5 0 4		
	7/027	5 1 4		
H 0 5 K	3/28	D 7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-206102
(22) 出願日	平成4年(1992)7月9日

(71) 出願人	390022415 東芝ケミカル株式会社 東京都港区新橋3丁目3番9号
(72) 発明者	奥野山 輝 神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東 芝ケミカル株式会社千鳥町工場内
(74) 代理人	弁理士 諸田 英二

(54) 【発明の名称】 プリント回路板の製造方法

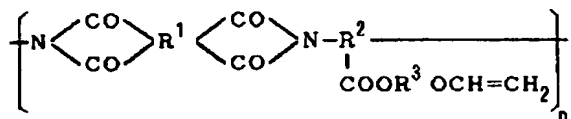
(57) 【要約】

【構成】 本発明は、(A) 高分子側鎖中にビニルエーテル基を有するポリイミド構成単位の少なくとも1個を含む重合体(B) 希釈剤および(C) 増感剤又は光重合開始剤を必須成分とする光硬化性樹脂組成物を、リジッドまたはフレキシブル回路基板上に塗布・露光硬化して保護膜を形成し、次いで保護膜非形成部分に半田を析出させることを特徴とするプリント回路板の製造方法。

【効果】 本発明によれば、薄いソルダーレジスト膜であるにもかかわらず、半田耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性および可撓性に優れ、産業用エレクトロニクスに好適なプリント回路板を製造することができる。

2

【化1】



## 【発明の詳細な説明】

**【0 0 0 1】**

**【0 0 0 2】**

【従来の技術】従来、産業用エレクトロニクスではリジッドやフレキシブルのプリント回路板が使用されるが、プリント回路板の組立てに際して溶ダーレジストの形成はほとんど必要工程の1つである。従来、溶ダーレジストとして、アルキッド／メラミン樹脂、エポキシ／メラミン樹脂、二液性エポキシ樹脂等の熱硬化性溶ダーレジスト組成物が用いられており、これらの熱硬化性溶ダーレジストは、プリント回路板の表面に印刷その他の方法で塗布され、その後加熱硬化させて保護膜を形成していた。

【0003】しかし、上記従来のソルダーレジストは、塗布後の加熱硬化に相当の時間と温度を必要とするために生産性が悪く、また高い加熱硬化温度のために基板の反り、収縮等が発生しやすいという問題があった。これらの問題点を解消すべく民生用プリント回路板に用いられている紫外線（UV）硬化のソルダーレジストが検討されたが、産業用エレクトロニクスに使用されるプリント回路板は、銀や銅の導体回路部の厚さは非常に厚く（約50～70 $\mu\text{m}$ ）、ソルダーレジストの絶縁性を維持するために厚く塗布しなければならない。ところが、民生用UV硬化レジストでは厚膜での硬化性に問題があり、一方膜厚を薄くすると産業用プリント回路板に適用した場合に、絶縁性および半田耐熱性が悪く、半田保護および絶縁保護として信頼性を保つことはできないことがわかった。さらにフレキシブルプリント回路板の場合には、上記の信頼性に加えて極めて良好な造膜性と可撓性が要求されるために、従来の加熱硬化およびUV硬化のソルダーレジストでは十分にその特性を満足させること

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、電気絶縁性、半田耐熱性、造膜性、可撓性および耐薬品性に優れたソルダーレジストを利用する、プリント回路板の製造方法を提供しようとするものである。

10      【0 0 0 5】

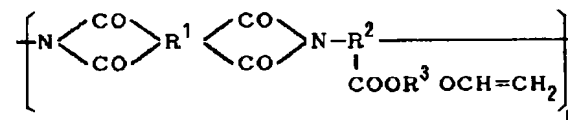
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成しようと鋭意研究を重ねた結果、ポリイミドのベースポリマー側鎖にビニルエーテル基を有する新規な光硬化性樹脂組成物を、ソルダーレジストに用いることによって、上記の目的を達成できることを見だし、本発明を完成したものである。

【０００６】即ち、本発明は、

(A) 次の一般式で示される構成単位を少なくとも1 個含むポリイミド重合体

20      【0 0 0 7】

【化2】



(但し、式中、 $R^1$  は4 価の有機基を、 $R^2$  は3 価の芳香族基を、 $R^3$  は2 価の有機基をそれぞれ表す)

(B) 希釈割合および

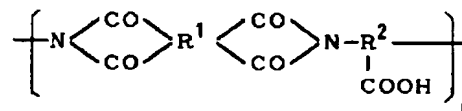
(C) 増感剤又は光重合開始剤を必須成分とする光硬化性樹脂組成物を、回路基板上に塗布・露光硬化して保護膜を形成し、次いで保護膜非形成部分に半田を析出させることを特徴とするプリント回路板の製造方法である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明に用いる（Ａ）新規なポリイミド重合体は、例えば、（ａ）化３の一般式で示される、テトラカルボン酸二無水物とジアミンからなるイミド分子鎖とカルボキシル基側鎖をもつ構成単位を少なくとも１個有するポリイミド樹脂と、

**【0 0 1 0】**

40 【化3】



(但し、式中 $R^1$  は4 価の有機基を、 $R^2$  は3 価の芳香族基をそれぞれ表す) (b) 化4 の一般式で示されるヒドロキシアルキルビニルエーテルなど

**【0 0 1 1】**

【化4】  $\text{HOR}^3 \text{OCH}=\text{CH}_2$

50 (但し、式中 $R^3$  は2 価の有機基を表す) とを反応させ

て得られる。

【0012】(a)一般式化3で示される構成単位、カルボキシル基を有するポリイミド樹脂は、有機溶剤可溶なものであればよい。

【0013】(b)一般式化4で示されるものとして、ヒドロキシアリルビニルエーテルでは、例えば2-ヒドロキシアリルビニルエーテル、1-ヒドロキシアリルビニルエーテルなどが、そのほかでは4-ヒドロキシメチルフェニルビニルエーテルなどが挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。

【0014】(a)の一般式化3で示される構成単位を含むポリイミド樹脂と、(b)のヒドロキシアリルビニルエーテル類との反応は、溶剤中で縮合剤の存在下、塩基を共存させて両者を接触させることにより行うことができる。

【0015】ここで用いる溶剤としては、ジメチルスルホキシド、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジエチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド、N、N'-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミド等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリルホスホン酸ジフェニル、1-メチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。また塩基としては、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0016】ポリイミド樹脂とヒドロキシアリルビニルエーテル類との反応温度には、特に制限はないが、室温から100℃までの範囲が望ましい。またヒドロキシアリルビニルエーテル類は、ポリイミド樹脂のカルボキシ当量に基づく化学的計算量で用いるのが好ましいが、それよりも多くてもよい。通常は、ビニルオキシアルキルオキシ基を含む構成単位：該基を含まない構成単位の比が、100:0~5:95の範囲になるように用いる。

【0017】こうして得られる新規なポリイミド重合体は、白色の粉末で赤外吸収スペクトルにおいてイミド基に基づく $1785\text{cm}^{-1}$ と $1727\text{cm}^{-1}$ の吸収、エステル基に基づく $1720\text{cm}^{-1}$ およびエーテル基に基づく $1257\text{cm}^{-1}$ の吸収が見られる。このポリイミド重合体は、その側鎖にルイス酸、プロトン酸、陽イオンに対して高い反応性を有するビニルオキシ基を持ち、非プロトン系の極性溶剤に可溶なものである。

【0018】本発明に用いる(B)希釈剤としては、ジメチルスルホキシド、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジエチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド、N、N'-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミ

ド、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -ブチラクトン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。この希釈剤に(A)のポリイミド重合体を、造膜上の理由から5~40重量%、好ましくは15~30重量%となるように溶解させることが望ましい。

【0019】本発明に用いる(C)増感剤又は光重合開始剤としては、各種オニウム塩類などが挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。オニウム塩としては、例えばテトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム、テトラフルオロホウ酸-4-メトキシジフェニルヨードニウム、テトラフルオロホウ酸-4,4'-ジメチルジフェニルヨードニウム、テトラフルオロホウ酸-4,4'-ジイソプロピルジフェニルヨードニウムなどがある。増感剤又は光重合開始剤の配合割合は、ポリイミド重合体に対して0.5~20重量%、好ましくは2.0~10重量%配合することが望ましい。配合量が0.5重量%未満では硬化するのに長時間を要し、また20重量%を超えると硬化性がそれ以上向上しないうえ不経済であり、好ましくない。

【0020】本発明の光硬化性樹脂組成物は、(A)のポリイミド重合体と(B)の希釈剤および(C)増感剤又は光重合開始剤を必須成分とするが、本発明の目的に反しない範囲において、また必要に応じて、シリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸ナトリウム、タルク、ペントナイト等の無機充填剤、チキソトロピー剤、フタロシアニングリーン等の着色剤、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤を添加配合させることができる。

【0021】こうして得た光硬化性樹脂組成物を用いて半田保護膜の形成をするには、フレキシブルプリント基板やガラスエポキシプリント基板上にスクリーン印刷或いは他の方法で塗布する。スクリーン印刷の場合には周知の方法で基板上にパターン印刷し、印刷された基板を80~120℃で30~60分間加熱して希釈剤を除去する。次いで基板に光、例えば、紫外線を露光させて硬化させる。この一連の操作により得られた保護被膜は、10~30 $\mu\text{m}$ の膜厚を有するものである。ここで照射する紫外線としては、1000~8000オングストロームの間に主波長を有するものが好ましく、その中でも特に2000~4000オングストロームの紫外線が適当であり、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、長高圧水銀灯、キセノンランプ等を用いることができる。露光時間は組成物の組成、膜厚、ランプ強度、光源からの距離等に依存するが、例えば30W/cmの入力をもつ高圧水銀灯での露光時間は、5~30秒である。

【0022】

【作用】本発明のプリント回路板の製造方法によれば、造膜性の優れた新規な光硬化性樹脂組成物を用いたことによって、電気絶縁性、半田耐熱性および可撓性に優れたプリント回路板を製造することができる。

## 【0023】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

## 【0024】実施例1

三口フラスコに乾燥窒素を通じてフラスコ内を置換した後、3,5-ジアミノ安息香酸の76.1gを入れ、これにN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 1200mlを加えて溶解した。溶解後0℃に冷却し攪拌しながらヘキサフルオロイソプロピリデン-2,2-ジフタル酸無水物 222gを加えた。反応による発熱を氷水中で抑えながら攪拌を続け、そのまま6時間反応させた。次いで反応溶液にキシレン 350gを加え、150℃で生成した水を共沸除去させながら1.5時間閉環反応を行った。その後、キシレンを減圧下で留出除去させてイミド化を完結させた、反応後、反応溶液をメタノールと水の混合溶液に投入してポリイミド樹脂を析出させた。析出物を乾燥し、白色のポリイミド樹脂粉末(対数粘度 0.5dl/g) 280gを得た。

【0025】得られたポリイミド樹脂 201gをさらにNMP 1100mlに溶解し、この溶液に2-ヒドロキシエチルビニルエーテル70.4g、4-ジアミノピリジン15g、ジシクロヘキシルカルボジイミド 124gを加え、室温で4時間反応させた。反応終了後、副生成物であるジシクロヘキシル尿素を吸引濾過により除去し母液をメタノールと水の混合溶液に投入して、ビニルエーテル化されたポリイミド重合体を析出させ、析出物を乾燥し、白色のビニルエーテル化ポリイミド重合体粉末(対数粘度0.55dl/g) 220gを得た。このポリイミド重合体30gをジグライム 70mlで溶解し、さらにテトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム3gとチクソトロピック剤として微細シリカ粉末2gを加えて均一に混合して光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0026】調製した光硬化性樹脂組成物をテトラクロルエタンで脱脂したガラスエポキシ銅張積層板の銅箔側に、280メッシュのポリエステル繊維製ネット上に形成されたパターンを当てて印刷し、次いで120℃で30分間乾燥後、2KWの高圧水銀灯H-2000L/S(東芝社製、商品名)1個設置した紫外線照射炉で、10cmの距離からコンベアスピード 0.5m/minで2回照射して硬化させてプリント回路板を製造した。

## 【0027】実施例2

三口フラスコに乾燥窒素を通じてフラスコ内を置換した後、3,5-ジアミノ安息香酸の38gと3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MED) 70.5gを入れ、これにN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 1200mlを加えて溶解した。溶解後0℃に冷却し攪拌しながら3,3'-, 4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(OPDA) 155.1gを加えた。反応による発熱を氷水中で抑えながら攪拌を続け、そのまま6時間反応させた。次いで反応溶液にキシ

レン 350gを加え、150℃で生成した水を共沸除去させながら1.5時間閉環反応を行った。その後、キシレンを減圧下で留出除去させてイミド化を完結させた。反応後、反応溶液をメタノールと水の混合溶液に投入してポリイミド樹脂を析出させた。析出物を乾燥し、白色のポリイミド樹脂粉末(対数粘度 0.5dl/g) 256gを得た。

【0028】得られたポリイミド樹脂 211gをさらにNMP 985mlに溶解し、この溶液に2-ヒドロキシエチルビニルエーテル35.2g、4-ジメチルアミノピリジン 7.5g、ジシクロヘキシルカルボジイミド61.9gを加え、室温で4時間反応させた。反応終了後、副生成物であるジシクロヘキシル尿素を吸引濾過により除去し母液をメタノールと水の混合溶液に投入して、ビニルエーテル化されたポリイミド重合体を析出させ、析出物を乾燥し、白色のビニルエーテル化ポリイミド重合体粉末(対数粘度 0.55dl/g) 215gを得た。このポリイミド重合体30gをジグライム 70mlで溶解し、さらにテトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム3gとチクソトロピック剤として微細シリカ粉末2gを加えて均一に溶解して光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0029】調製した光硬化性樹脂組成物を、実施例1と同様に、印刷・乾燥・紫外線照射して硬化させ、プリント回路板を製造した。

## 【0030】実施例3

三口フラスコに乾燥窒素を通じてフラスコ内を置換した後、3,5-ジアミノ安息香酸の38gと3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MED) 70.5gを入れ、これにN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 1200mlを加えて溶解した。溶解後0℃に冷却し攪拌しながら3,3'-, 4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(OSDA) 179gを加えた。反応による発熱を氷水中で抑えながら攪拌を続け、そのまま6時間反応させた。次いで反応溶液にキシレン 350gを加え、150℃で生成した水を共沸除去させながら1.5時間閉環反応を行った。その後、キシレンを減圧下で留出除去させてイミド化を完結させた。反応後、反応溶液をメタノールと水の混合溶液に投入してポリイミド樹脂を析出させた。析出物を乾燥し、白色のポリイミド樹脂粉末(対数粘度0.5dl/g) 246gを得た。

【0031】得られたポリイミド樹脂 230gをさらにNMP 1060mlに溶解し、この溶液に2-ヒドロキシエチルビニルエーテル35.2g、4-ジメチルアミノピリジン 7.5g、ジシクロヘキシルカルボジイミド61.9gを加え、室温で4時間反応させた。反応終了後、副生成物であるジシクロヘキシル尿素を吸引濾過により除去し母液をメタノールと水の混合溶液に投入して、ビニルエーテル化されたポリイミド樹脂を析出させ、析出物を乾燥し、白色のビニルエーテル化ポリイミド重合体粉末(対数粘度 0.55dl/g) 238gを得た。このポリイミド重合体30g

7

をジグライム 70ml で溶解し、さらにテトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム3gとチクソトロピック剤として微細シリカ粉末2gを加えて均一に混合して光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0032】調製した光硬化性樹脂組成物を、実施例1と同様に、印刷・乾燥・紫外線照射して硬化させ、プリント回路板を製造した。

【0033】比較例1

市販の汎用エポキシ系ソルダーレジスト処理されたガラスエポキシプリント回路板を入手した。

【0034】比較例2

8

\*市販の汎用エポキシ系ソルダーレジスト処理されたフレキシブルプリント回路板を入手した。

【0035】実施例1～3および比較例1～2で製造または入手したプリント回路板の保護被膜にロジン系フラックス液をハケ塗りして260℃に熔融した半田浴に10秒間浸漬した。また煮沸後の保護被膜のクロスカットテスト、電気絶縁性或いは屈曲性試験を行ったのでその結果を表1および表2に示したが、本発明の顕著な効果を確認することができた。

10 【0036】

\* 【表1】

(単位)

特性	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
体積抵抗率* <sup>1</sup> 50Hz( $\times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ )					
25℃	32	63	45	0.025	0.020
24H浸水後	3.1	7.4	4.8	0.0001	0.0001
誘電率* <sup>1</sup>					
25℃	3.1	3.8	3.9	5.5	5.8
24H浸水後	4.2	4.5	4.8	7.6	7.9
誘電正接* <sup>1</sup>					
25℃	0.0038	0.0040	0.0042	0.022	0.031
24H浸水後	0.0047	0.0047	0.0050	0.071	0.058
絶縁破壊電圧* <sup>1</sup> (kV/mm)					
25℃	211	220	207	154	143
24H浸水後	185	178	171	141	135

\*1 : JIS-C-2103により測定  
【0037】

※【表2】

※

(単位)

特性	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
クロスカット テスト* <sup>1</sup>	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
被覆膜の状態 [半田浴浸漬後]	良好	良好	良好	良好	膨れ発生
表面抵抗( $\Omega$ ) 24H浸水後* <sup>2</sup>	2.7 $\times 10^{11}$	2.2 $\times 10^{11}$	2.1 $\times 10^{11}$	5.6 $\times 10^9$	2.4 $\times 10^9$
屈曲性* <sup>3</sup>	—	—	異常なし	—	クラック発生

\*1 : JIS-D-0202により測定

0.25 mm、切断寸法 50mm、導体厚さ70 $\mu\text{m}$  の櫛形電極

\*2 : 図1に示したような電極間距離 0.25 mm、導体間 50 $\mu\text{m}$  を用いて、JIS-Z-3197により測定

\*3 : 180 ° 折曲げ10回

【0038】

【発明の効果】以上の説明および表1、表2から明らかなように、本発明のプリント回路板の製造方法によれば、薄いソルダーレジスト膜であるにもかかわらず、半田耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性および可撓性に優れ、産業用エレクトロニクスに好適なプリント回路板を製造

することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のプリント回路板の電気絶縁性試験に用いた櫛形電極の平面図である。

【符号の説明】

1 櫛形電極

【図1】

